

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-039531

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

B29C 49/22  
 B29B 11/12  
 B29C 49/08  
 B65D 1/09  
 // B29K 67:00  
 B29K105:26  
 B29L 9:00  
 B29L 22:00

(21)Application number : 2001-171523

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 06.06.2001

(72)Inventor : WATANABE KAZUNOBU  
 IMATANI TSUNEO  
 ETO MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 2001154319

Priority date : 23.05.2001

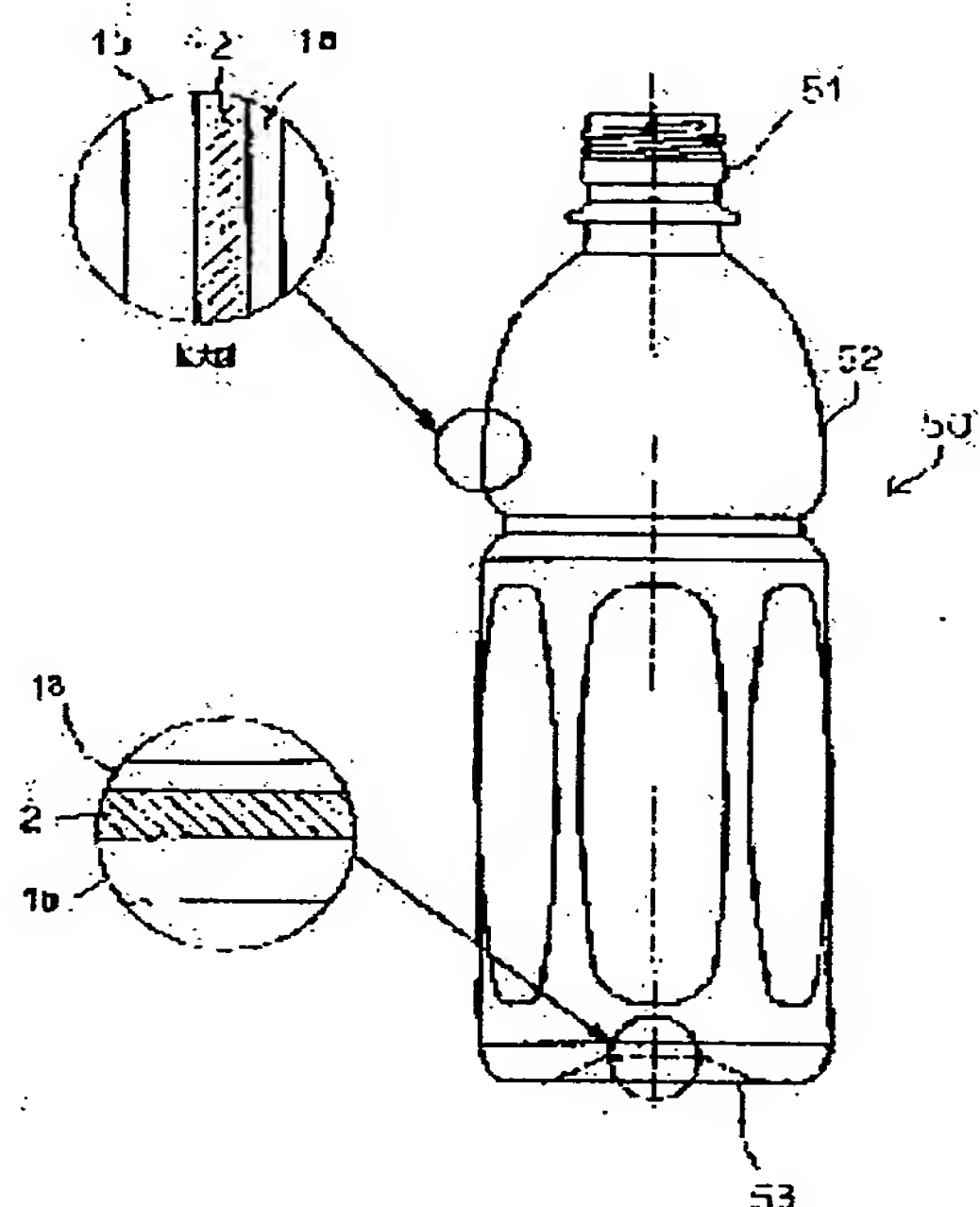
Priority country : JP

(54) MULTI-LAYER PREFORM AND MULTI-LAYER BOTTLE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer preform effectively using a resin low in molecular weight for forming a bottle without substantially deteriorating the mechanical properties, impact resistance, and appearance of the bottle.

SOLUTION: In the multi-layer preform, a resin whose molecular weight is smaller than that of an inner and outer layer resin in an amount of 10-80 wt.% of the total is incorporated in the inner and outer layer resin as an intermediate layer, and no gate is provided in the bottom.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-39531  
(P2003-39531A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 9 C 49/22	Z A B	B 2 9 C 49/22	Z A B 3 E 0 3 3
B 2 9 B 11/12		B 2 9 B 11/12	4 F 2 0 1
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08	4 F 2 0 8
B 6 5 D 1/09		B 2 9 K 67:00	
// B 2 9 K 67:00		105:26	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-171523(P2001-171523)	(71)出願人	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22)出願日	平成13年6月6日(2001.6.6)	(72)発明者	渡辺 和伸 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願2001-154319(P2001-154319)	(72)発明者	今谷 恒夫 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
(32)優先日	平成13年5月23日(2001.5.23)	(72)発明者	江藤 誠 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
(33)優先権主張国	日本(J P)		

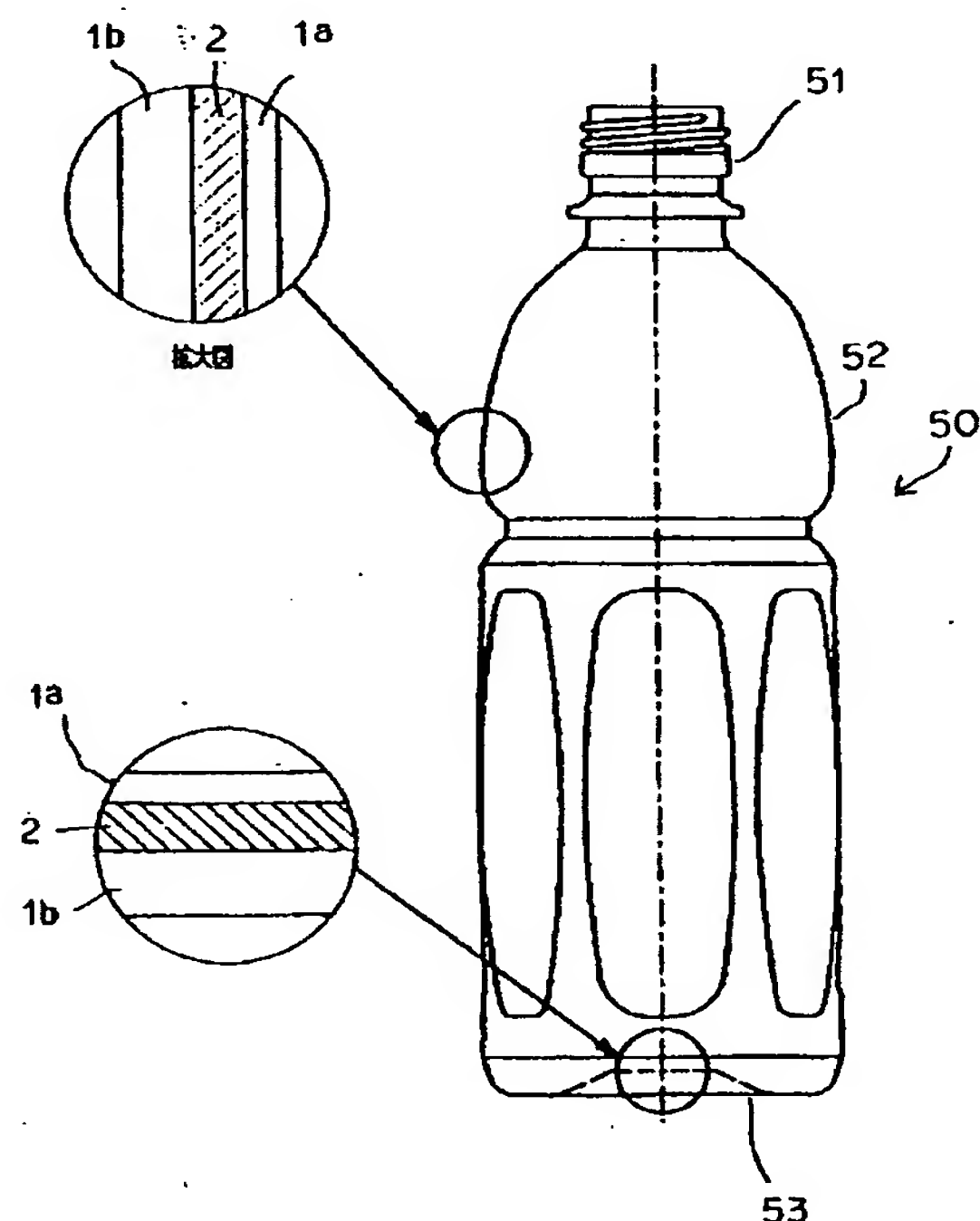
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリフォーム及びそれを用いた多層ボトル

(57)【要約】

【課題】 機械的特性、耐衝撃性、外観特性を実質上低下させることなく、分子量の低い樹脂をボトルの形成に有効に利用した多層プリフォームを提供することにある。

【解決手段】 内外層樹脂中に全体当たり10乃至80重量%の内外層樹脂に比して分子量の小さい樹脂が中間層として内封されており、且つ底部にゲート部を有しないことを特徴とする多層プリフォーム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内外層樹脂中に全体当たり10乃至80重量%の内外層樹脂に比して分子量の小さい樹脂が中間層として内封されており、且つ底部にゲート部を有しないことを特徴とする多層プリフォーム。

【請求項2】 内外層樹脂がバージンの熱可塑性ポリエステルであり、且つ中間層樹脂がリサイクル熱可塑性ポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の多層プリフォーム。

【請求項3】 口部及び首部が内外層樹脂のみで形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリフォーム。

【請求項4】 中間層樹脂が内外層樹脂中の下方に偏心した状態で内封された溶融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の多層プリフォーム。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載の多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形して得られる多層ボトル。

【請求項6】 顔料未配合の状態において、底部に白化がなく透明であることを特徴とする請求項5に記載の多層ボトル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二軸延伸ブロー成形に用いる多層プリフォーム及びそれを用いた多層ボトルに関する。

【0002】

【従来の技術】延伸ブロー成形プラスチックボトル、特にポリエステルボトルは今日では一般化しており、その優れた透明性と適度なガスバリアー性により、液体洗剤、シャンプー、化粧品、醤油、ソース等の液体商品の外に、ビール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料や、果汁、ミネラルウォーター等の他の飲料容器に広く使用されている。

【0003】ポリエステルボトルの製造法には、大別して、ホットパリソン法と、コールドパリソン法が知られている。前者のホットパリソン法では、ポリエステルの射出成形により形成されたプリフォームを完全に冷却することなく、ホットな状態で延伸ブロー成形する。一方、後者のコールドパリソン法では、ポリエステルの射出成形により、最終容器より寸法がかなり小さく、且つポリエステルが非晶質である過冷却有底プリフォームを予め形成し、このプリフォームをその延伸温度に予備加熱し、ブロー金型中で軸方向に引張延伸すると共に、周方向にブロー延伸する方法が採用されている。

【0004】コールドパリソン法に用いるプリフォームは、一般には射出成形法で製造されるが、圧縮成形法で製造することも知られており、例えば本出願人の出願に

係る特開2000-25729号公報には、熱可塑性樹脂から形成されたブロー成形用予備成形物において、熱可塑性樹脂溶融物の圧縮成形で形成され、最終成形体の口部に対応する形状及び寸法の口部と、ブロー成形されるべき有底テーパ状胴部とを有し且つ閉塞底部にはゲート部がないことを特徴とするブロー成形用予備成形物が記載されている。

【0005】一方、ポリエステル製容器の使用量が増大するにつれて、廃棄処理の困難なことや、資源の有効利用の見地から、樹脂の再生利用が検討されてきている（例えば、特開昭58-193254号公報）。

【0006】本出願人の出願に係る実公平6-6911号公報には、バージンのポリエチレンテレフタレートから成る内外層で、使用後回収された容器のポリエチレンテレフタレート（PCR）から成る中間層をサンドイッチした多層構造を有し、且つ37℃の雰囲気中で容器内スペースへのアセトアルデヒド移行速度が、950ppb/m<sup>2</sup>・day以下に抑制されていることを特徴とするポリエステル製容器が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記提案は、内容品の香味保持性を実質的に低下させることなしに、使用後回収される容器のPET樹脂を新たな容器の製造に再利用したポリエステル製容器を提供したという点で重要な意義を有するものであるが、未だ解決すべき問題点を有している。

【0008】すなわち、リサイクルポリエステル（PCR）はバージンのポリエステルに比して固有粘度（IV）がかなり低下しており、機械的特性や他の物性において劣るという問題がある。また、このPCRはバージンのポリエステルに比して熱結晶化速度が大きく、特に容器の底部中心のゲート部では容易に結晶化による白化が生じて外観不良となったり、落下衝撃による割れが発生し易いなどの欠点を有している。

【0009】本発明者らは、リサイクルポリエステルのように分子量の低下した樹脂でも、通常の樹脂の内外層に封入し、しかもゲート部が形成されないような条件下で成形を行うときには、機械的特性や物性において遜色がなく、しかも外観特性や耐衝撃性に優れたボトルを形成できる多層プリフォームが得られることを見出した。

【0010】すなわち、本発明の目的は、機械的特性、耐衝撃性、外観特性を実質上低下させることなく、分子量の低い樹脂をボトルの形成に有効に利用した多層プリフォームを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、内外層樹脂中に全体当たり10乃至80重量%の内外層樹脂に比して分子量の小さい樹脂が中間層として内封されており且つ底部にゲート部を有しないことを特徴とする多層プリフォームが提供される。本発明の多層プリフォーム



においては、内外層樹脂がバージンの熱可塑性ポリエステルであり、且つ中間層樹脂がリサイクル熱可塑性ポリエステルであることが、回収PETボトルの有効利用の点で好ましい。また、プリフォームの口部及び首部（これらはそのままボトルの口部及び首部となる）が内外層樹脂のみで形成されていることが密封性能や衛生的特性の点で好ましい。また、この多層プリフォームは、中間層樹脂が内外層樹脂中の下方に偏心した状態で内封された熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより形成されたものであることが好ましい。本発明によれば更に、上記多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形して得られる多層ボトルが提供される。この多層ボトルは、顔料未配合の状態において、底部に白化がなく透明であるという特徴をも有している。

【0012】

【発明の実施形態】〔作用〕本発明の多層プリフォームは、内外層樹脂中に全体当たり10乃至80重量%の内外層樹脂に比して分子量の小さい樹脂が中間層として内封されており且つ底部にゲート部を有しないことを特徴とするものである。

【0013】分子量の小さい樹脂から形成されたボトルは、分子量の大きい樹脂から形成されたボトルに比して、耐圧強度や耐衝撃強度が低く、耐熱性にも劣るという欠点がある。更に分子量の小さい樹脂から形成されたボトル形成用のプリフォームは、分子量の大きい樹脂から形成されたプリフォームに比して、ボトルへの成形性に難点があり、特に耐熱性の付与を目的として熱固定を行うと、樹脂の球晶化を生じて、白化による外観不良や、脆化を招くという不都合がある。この傾向は、射出成形で形成されるプリフォーム底部のゲート部では顕著であり、分子量の低い樹脂から形成されたプリフォームでは、射出成形の際、ゲート部が結晶化温度に保たれる時間が長いため、既に白化するという問題を生じる。

【0014】本発明では、この問題を解消するため、内外層樹脂中に分子量の小さい樹脂を中間層として内封させる。この構成により、中間層が分子量の大きい内外層で保護され、耐圧強度、耐衝撃強度及び耐熱性が優れたレベルに維持されるという利点がある。内外層の樹脂が成形性に優れているので、中間層樹脂もこれらに挟持される形で延伸ブロー成形され、成形不良を生じることがない。更に、分子量の小さい樹脂は中間層として存在するため、熱処理用金型等との直接的な接触が妨げられ、しかも中間層にも有効な分子配向が付与されることもあって、中間層樹脂の白化も有効に防止されるものである。

【0015】更に、本発明では、熔融樹脂塊をキャビティ型とコア型とで圧縮成形することにより、底部にゲート部を生じることなくプリフォームを形成する。これにより、分子量の小さい樹脂を使用しながら、底部中心における白化を防止し、外観特性及び耐衝撃性に優れたボ

トル底部を形成することができる。

【0016】既に指摘したとおり、ポリエステル樹脂の分子量は、それから製造されるボトルの強度及び透明性に重大な影響をもたらす。すなわち、フィルムに比較してボトルでは、未延伸部から高延伸部まで種々の延伸の程度の領域が存在し、しかも熱固定の程度も甘いため、高い強度を得るためには、フィルムよりも分子量の高いものを用いる必要がある。また、分子量の高いものを用いると、加熱或いは冷却の際の結晶化速度を遅くすることが可能となる。このため、ボトル用のポリエステルは固相重合、すなわち熔融重合で製造されたポリエステルを融点より30～60℃低い温度で更に重合させる方法で製造されている。そのため、ボトル形成用のポリエステルはかなりコストの高いものとなっている。一方、PETボトルの回収はかなり進められてはいるものの、回収樹脂の分子量の低下が著しいため、繊維への再利用が行われているに過ぎず、ボトルへの再利用には未だ至っていない。本発明によれば、リサイクルポリエステルの上記の構造でプリフォーム中に組み込むことにより、ボトルの製造に再利用することが可能となり、これにより資源を節約し、ボトルのコストを低減させることが可能となる。

【0017】また、本発明で中間層に用いる分子量の低い樹脂は、上述したリサイクルポリエステルに限定されない。すなわち、フィルムや繊維の製造に用いられる熔融重合法により得られる低分子量の樹脂をプリフォームの製造に利用することにより、ボトルの性能を実質的に低下させることなく、ボトルの製造コストを低減させることが可能となる。

【0018】本発明のプリフォームでは、低分子量の樹脂は中間層として、高分子量の樹脂の内外層間に完全に内封されているが、プリフォームの口部及び首部は内外層の高分子量の樹脂のみで形成されていることが、ボトルとしたときの密封性能や衛生的特性から好ましい。

【0019】この多層プリフォームは、中間層樹脂が内外層樹脂樹脂中の下方に偏心した状態で内封された熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより形成することができる。この熔融樹脂塊をコア型で圧縮すると、熔融樹脂塊中に中間層樹脂が下向きに偏心した状態で含まれているため、コア型が最初に係合する熔融樹脂塊の上部には分子量の相対的に大きい内外層樹脂のみが存在し、コア型による押圧により、内外層樹脂がキャビティ型に沿って上方及び下方に流動する。最後に中間層樹脂を含む部分がコア型で押圧され、口部及び首部が内外層樹脂のみで形成され、しかも胴部及び底部では中間層樹脂が内外層間に内封されたプリフォームが、ゲート部のない状態で形成されることになる。

【0020】本発明によれば、上記多層プリフォームをそれ自体公知の手段で二軸延伸ブロー成形することにより、二軸延伸ブロー成形多層ボトルが得られる。このボ

トルの口部及び首部は、プリフォームのそれと同じであって、内外層樹脂のみから形成されていて、密封性能に優れていると共に、衛生的特性にも優れている。また、ボトルの胴部及び底部においては、相対的に分子量の小さな中間層樹脂が内外層樹脂中に完全に内封されており、ボトルの耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性も中間層樹脂を含まないものに比して同様のレベルに保持されている。更に、この多層ボトルは、顔料未配合の状態において、底部に白化がなく透明であるという特徴をも有している。

【0021】〔樹脂〕本発明において、成形用樹脂としては、延伸ブロー成形及び熱結晶化可能なプラスチック材料であれば、任意のものを使用し得るが、熱可塑性ポリエステル、特にエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルが有利に使用されるが、勿論、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他のポリエステル、或いはポリカーボネートやアリレート樹脂等とのブレンド物を用いることもできる。

【0022】本発明に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に70モル%以上、特に80モル%以上をエチレンテレフタレート単位を占めるものであり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が50乃至90℃、特に55乃至80℃で、融点(T<sub>m</sub>)が200乃至275℃、特に220乃至270℃にある熱可塑性ポリエステルが好適である。

【0023】ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱圧性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0024】また、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルにガラス転移点の比較的高い例えばポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート或いはポリアリレート等を5%~25%程度をブレンドした複合材を用いることができ、それにより比較的高温時の材料強度を高めることができる。さらに、ポリエチレンテレフタレートと上記のガラス転移点の比較的高い材料とを積層化して用いることもできる。

【0025】用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて、射出グレー

ド或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度(I.V.)は一般的に0.6乃至1.4dl/g、特に0.63乃至1.3dl/gの範囲にあるものが望ましい。

【0026】〔内外層ポリエステル樹脂〕本発明において、内外層を構成するポリエステル樹脂としては、エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルが好適であり、エステル反復単位の大部分、一般に70モル%以上、特に80モル%以上をエチレンテレフタレート単位で占めるものであり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が50乃至90℃、特に55乃至80℃で、融点(T<sub>m</sub>)が200乃至275℃、特に220乃至270℃である熱可塑性ポリエステル樹脂が好適である。また、バージンのポリエステル樹脂の固有粘度[η]は、0.6dl/g以上、特に0.7乃至0.9dl/gの範囲にあるものが好適である。また、このポリエステル樹脂には、ボトルの品質を損なわない範囲内で種々の添加剤、例えば、着色剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、核剤等を配合することができる。

【0027】〔回収ポリエステル樹脂〕本発明において、回収ポリエステル樹脂は、多層プリフォームの重量の10乃至80重量%、特に25乃至65重量%の割合を占めることが好ましい。また、回収ポリエステル樹脂を含有させるベースとなる樹脂は、上述したバージンポリエステル樹脂の他、容器製造工程で生じるスクラップ樹脂を用いることも勿論できる。回収ポリエステル樹脂を含む樹脂の固有粘度[η]は、0.6dl/g以上、特に0.65乃至0.80dl/gの範囲にあるものが好適である。尚、回収ポリエステル樹脂には、固有粘度を調整する目的で、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン等を添加剤として添加しても良い。

【0028】〔プリフォーム及びその製造〕本発明では、中間層樹脂が内外層樹脂中の下方に偏心した状態で内封された熔融樹脂塊を製造し、この熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより、プリフォームを製造する。

【0029】上記熔融樹脂塊は、内外層樹脂押出機と中間層樹脂押出機と二層二重ダイとを使用し、内外層樹脂をダイ内に連続的に押し出す一方で、中間層樹脂を間欠的に押し出して、中間層樹脂がドロップ状に内外層樹脂中に内封された押出物を形成し、この押出物を中間層樹脂の下端に近い部分でダイリップ近傍のカッターで切断することにより得られる。内外層樹脂と中間層樹脂との使用割合は、前述した範囲にあるのがよい。

【0030】本発明では、上述した熔融樹脂塊を使用し、この樹脂の圧縮成形、特に一段圧縮成形でプリフォームを製造するのが好ましい。すなわち、圧縮成形法で製造されるプリフォームの底部には、白化等がなく、また流動配向歪みが実質上なく、優れた特性を有するポリエステルボトルが得られる。更に、これに加えて以下に



述べるような多くの利点も得られる。

【0031】圧縮成形では、射出成形と異なり、比較的低い温度での加工が可能となり、特に1回の加熱溶融と圧縮成形により、ブロー成形用プリフォームが得られるので、樹脂の熱劣化の程度が少なく、物性に優れたブローボトルを製造することができる。この利点は、本発明のように分子量の低い樹脂を中間層として用いる場合には特に顕著なものである。

【0032】すなわち、同一物性（強度・耐衝撃性）のブロー成形品を製造するためにより安価な樹脂を使用でき、同一原料樹脂を使用する場合にはより物性に優れたブローボトルを製造する事が出来る。また樹脂粘度が高く、射出成形には不適当な樹脂原料でも容易にプリフォームを経てボトルに成形することが可能であり、特に高い耐衝撃性が必要な大型ブローボトルを得ることも可能である。

【0033】また、一段圧縮成形法では、樹脂の溶融押出時に樹脂の溶融塊が有する熱量を有効に利用すると共に、この塊の局所的な冷却を可及的に阻止すること、特に溶融塊のプリフォーム底部を形成する部分を冷却しないこと及び圧縮成形時に樹脂の型表面における動きが制約されないようにすることが、内部組織が均質で、延伸ブロー成形性に優れたプリフォームを製造するために好ましい。

【0034】この目的のために、押し出し物を切断することにより形成されたほぼ定量の溶融塊を実質上の温度低下なしに雌型（キャビティ型）内に供給すると共に、供給された溶融塊を直ちに型（コア型）で圧縮成形するようにする。また、圧縮成形に際しても、型内の残留空気をすみやかに排出しながら、有底胴部と口部とを備えたプリフォームに圧縮成形する。

【0035】一段圧縮成形法では、溶融塊に切断した後、型に投入するまでの間における樹脂の温度低下が、プリフォームの延伸ブロー成形されるべき有底胴部の組織の均一さ及び延伸配向性、更には最終ブロー成形品の物性、特に耐衝撃性に重大な影響をもたらす。この温度低下の影響は、プリフォームの底部（最終ブロー成形品の底部）を形成する溶融塊の下部において特に顕著に表れる。即ち、この溶融樹脂塊の下部が局所的に冷却された場合にはプリフォーム底部の歪みの程度が大きくなり、最終ブロー成形品としたときの外観不良や耐衝撃性低下の原因となる。一段圧縮成形法では、溶融塊に切断した後、型に投入するまでの間における樹脂溶融塊の実質的な温度低下を抑制すること、特に溶融樹脂塊の下部の上記時間内での温度低下を抑制することにより、上記のトラブルを有効に解消することができる。

【0036】上記のように、溶融塊の温度低下を抑制するためには、溶融塊に切断した後、型に投入するまでの間、例えば把持部を除いて、溶融塊と他の部材との接触をさけるべきであり、特に溶融塊の下部と他の部材との

接触は極力さけるべきである。

【0037】好適な製造法では、この目的のために、ポリエステル溶融物を、雄型（コア）及び雌型（キャビティ）の軸方向と平行に押し出し、切断された溶融塊をその平行な状態を実質上維持したまま型内に供給する。

【0038】また、溶融塊をほぼ定量な状態で供給可能にすると共に、下部の冷却を可及的に避けるために、樹脂の溶融塊を円柱乃至円柱に近い形状で供給することが好ましい。更に、溶融塊の下部における温度低下を可及的に避ける目的と、溶融塊の供給を安定に行う、つまり溶融塊の倒れなどを防止する目的で、溶融塊をその重心よりも上の部位で把持して、切断位置から型位置まで移動し、型内に供給することが好ましい。

【0039】溶融塊の冷却を避けるためには、切断から型への投入及び型へ投入されてからの成形開始も可及的に短時間で行うのがよく、一般に切断から型への投入は1秒以内、型へ投入されてから成形開始までは0.5秒以内で行うことが推奨される。

【0040】一段圧縮成形法では、型の底部乃至その近傍の残留空気を排除しながら、圧縮成形を行うことも至って重要である。即ち、型内部に空気が残留する条件では、型にくっついた部分乃至その近傍にしわが発生する傾向がある。これに対して、成形を始めたらずやかに空気を排除するようにすると、しわの発生が有効に防止することができる。しわの発生は、型表面への密着部分と非密着部分とが微細な間隔で生じるのがその原因と考えられ、これは圧縮成形に特有の現象であると信じられるが、空気を排除する条件では、金型表面と樹脂とが再密着し、しわのない器壁が形成されると思われる。

【0041】雌型表面の残留空気を排除するには、残留空気に対する成形部位から外部への逃げ道を形成させればよく、その手段は特に限定されないが、例えば、雌型を、底部乃至その近傍に微細な隙間乃至多孔質部を備えた金型とするのがよい。また成形開始と共に強制的に外部真空ポンプ等により残留空気を排除することは特に有効である。

【0042】一段圧縮成形法では、雌型及び雄型の形状及び構造は、有底の胴部と口部との成形を行えるものであればよく、特に制限を受けないが、一般には、雄型として、コア金型と、コア金型の周囲に、これと同軸に且つ開閉可能に設けられた従動金型とからなるものを使用し、コア金型と雌型（キャビティ型）とで有底テーパ部の成形を行い、コア金型と従動金型とで口部の成形を行うことが望ましい。この場合、従動金型はコア金型と共に往復駆動されるが、従動金型はスプリングのような賦勢手段により、雌型の方へ常に賦勢されているが、コア金型の下死点においては、コア金型と従動金型とは、常に一定の当接状態に保たれるようになっている。このため、溶融樹脂塊に量の変動が若干ある場合にも、常に一定高さ（底部内面から口部頂面までの高さ）で、しか

も密封上重要な口部形状が常に一定なプリフォームが形成されることになる。また、熔融樹脂塊の量の変動は、コア金型と雌型（キャビティ金型）との噛み合わせ、即ち形成されるプリフォームの有底胴部の厚みで吸収できるようになっている。

【0043】一段圧縮成形法では、成形時のひけ防止にある程度の圧力が必要であるとしても、成形力そのものは一般にかなり少なくてもよいという利点を有する。このため、射出成形装置に比して、装置自体をかなり小型化し、装置コストを低減できるという利点がある。

【0044】本発明によるブロー成形用プリフォームは、樹脂熔融物の圧縮成形で形成され、最終成形体の口部に対応する形状及び寸法の口部と、ブロー成形されるべき有底胴部とを備えているが、閉塞底部には流動配向の歪みが実質的になくしかもゲート部がないという特徴を備えている。

【0045】射出成形の有底プリフォームに存在するゲート部が、生産性や製造コスト、最終的なブロー成形物の特性の点で、多くの問題となっているが、本発明のプリフォームでは、このゲート部が一切存在しないため、その切断工程が不要であり、またスクラップ樹脂の発生もなく、更に底中心部も滑らかで均質であり、結晶化や白化の原因となるものが一切ないという利点がある。

【0046】また、本発明によるブロー成形用プリフォームでは、前述した厳密な温度管理と残留空気排除条件下で成形が行われていることに関連して、底部乃至その近傍にしわがないという特徴を有している。

【0047】上記のブロー成形用プリフォームを用いると、底部に流動配向歪みやゲートがなくしかもしわの発生もなく、平滑性や組織の均一性に際だって優れているため、これを延伸ブロー成形してなるブロー成形物は、底部の外観特性や耐衝撃性に著しく優れているという利点がある。

【0048】また、このプリフォームでは、樹脂の熱劣化の程度が前述したように少なく、引張強度、耐圧強度、耐衝撃性、耐熱性等の諸物性に優れたブロー成形物を製造できるという利点を有している。

【0049】〔圧縮成形装置〕一段圧縮成形法に用いる装置の全体の配置の一例を示す図1（側面図）において、この装置は、大まかにいって、熔融樹脂塊の押出供給装置10、圧縮成形用のキャビティ型20及び圧縮成形用のコア型30からなっている。

【0050】熔融樹脂塊の押出供給装置10は、図2に示すとおり、内外層樹脂を熔融混練するための押出機本体11aと中間層樹脂を熔融混練するための押出機本体11bと備えており、この本体の入口側には、成形すべき樹脂の粉末乃至ペレットを乾燥状態に保持して押出機本体に供給するための真空ホッパー12a、12bがそれぞれ設けられている。これらの押出機が接続されるダイ13には内外層樹脂通路14a及び中間層樹脂通路1

4bが設けられており、これらの各樹脂通路14a、14bは押出通路15で合流するようになっている。中間層樹脂押出機11bと中間層樹脂通路14bとの間には間欠加圧機構16が設けられており、中間層樹脂を間欠的に押し出すことにより、内外層樹脂1中に中間層樹脂2をドロップ状に内封せしめる。この状態で、熔融樹脂塊17はダイリップ18から外部に押し出されるが、ダイリップ近傍には、一対のカッター19が設けられていて、熔融樹脂塊17をドロップ状の中間樹脂の下端に近接した位置で切断する。

【0051】再び、図1に戻って、キャビティ型20はプリフォームの胴部及び閉塞底部を形成するためのキャビティ21を備えている。コア型30は、前記キャビティ21に挿入されるコア部31とコア部31の上部且つ周囲に配置された口部及び首部成形のための首部成形型32とを備えており、上下に昇降動可能となっている。また、この首部成形型32は水平方向に開閉可能となっている。

【0052】図1には、熔融樹脂塊押出工程（A）、熔融樹脂塊切断供給工程（B）、多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程（C）及び多層プリフォーム冷却工程（D）が各装置の配置と共に示されている。

【0053】先ず、熔融樹脂塊押出工程（A）においては、図2において説明したとおり、ダイリップ18から熔融樹脂塊17が押し出される。

【0054】熔融樹脂塊切断供給工程（B）において、熔融樹脂塊の押出供給装置10とキャビティ型20とは同軸上に位置しており、この位置においてカッター19が作動して熔融樹脂塊17が切り離され、キャビティ型20のキャビティ21内に投入される。

【0055】多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程（C）においては、コア型30とキャビティ型20とは同軸上に位置しており、コア型30が下降して、キャビティ内の熔融樹脂塊17を多層プリフォームに圧縮成形する。

【0056】多層プリフォーム冷却工程（D）において、キャビティ型20及びコア型30は内部から強制冷却されており、成形された多層プリフォームを非晶質状態に過冷却する。冷却が完了した後、コア型30が上昇して、プリフォームはキャビティ型20から抜き取り、更に首部成形型32が開いて、コア型30からも取り外される。

【0057】図1に示した具体例では、熔融樹脂塊切断供給工程（B）において、熔融樹脂塊の押出供給装置10とキャビティ型20とは同軸上に位置しており、この位置においてカッター19が作動して熔融樹脂塊17が切り離され、直接キャビティ型20のキャビティ21内に投入されるが、切り離した熔融樹脂塊を保持部材で保持して、キャビティ型20に投入することもできる。

【0058】一段圧縮成形法に用いる装置の全体の配置



他の例を示す図3(側面図)において、この装置は、大まかにいって、熔融樹脂塊の押出供給装置10、圧縮成形用のキャビティ型20、圧縮成形用のコア型30及び熔融樹脂塊の保持搬送装置40からなっている。図3には、熔融樹脂塊押出切断工程(A1)、熔融樹脂塊の搬送工程(A2)、熔融樹脂塊供給工程(B')、多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程(C)及び多層プリフォーム冷却工程(D)が各装置の配置と共に示されている。図3における多層プリフォーム成形のための圧縮成形工程(C)及び多層プリフォーム冷却工程

(D)は、基本的に図1に関して説明したものと同様である。

【0059】熔融樹脂塊押出切断工程(A1)において、保持搬送装置40がカッター19の下側に位置している状態で、熔融樹脂塊17のカッター19による切り離しが行われ、熔融樹脂塊17は直ちに保持搬送装置40により保持され、熔融樹脂塊の搬送工程(A2)に入る。熔融樹脂塊供給工程(B')においては、熔融樹脂塊17は保持搬送装置40によりキャビティ型20と同軸上に位置するように搬送され、この位置において保持搬送装置40が開くことにより、熔融樹脂塊17が開放され、キャビティ型20のキャビティ21内に投入される。

【0060】かくして形成されたプリフォームの断面構造を示す図4において、この多層プリフォーム3は、口部及び首部4と胴部5と閉塞底部6とからなっている。閉塞底部6は滑らかであり、ゲート部を有していない。胴部5及び底部6は内層1a、外層1bとこれらの間に内封された中間層2とからなる一方で、口部及び首部4は内外層樹脂1のみで形成されている。

【0061】〔成形条件〕樹脂の熔融押出温度(ダイヘッドの温度)は、樹脂の種類によっても相違するが、一般に熱可塑性ポリエステル樹脂の融点( $T_m$ )を基準として、 $T_m+100^{\circ}\text{C}$ 乃至 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 、特に $T_m+40^{\circ}\text{C}$ 乃至 $T_m+20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるのが好ましい。上記範囲よりも低い温度では、剪断速度が大きくなりすぎて一様な熔融押出物を形成することが困難となる場合があり、一方上記範囲よりも高温では、樹脂の熱劣化の程度が大きくなったり、或いはドロダウンが大きくなりすぎる傾向がある。

【0062】切断する熔融塊の重量、即ち目付は、当然最終ブローボトルによって決定されるが、一般的に100乃至2g、特に65乃至10gの範囲から、要求される強度によって適当な値を選定するのがよい。熔融樹脂塊中に占めるリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合は10乃至80重量%、特に25乃至65重量%が好ましい。80重量%を越えると、ボトル口部におけるリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂が占める割合が多くなって黄味を呈するためである。また、下限は経済的理由により制限される。また、リサイクル熱可塑性ポリエ

ステル樹脂は熔融樹脂塊の下方に位置することが好ましい。上方に位置する場合、リサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂がボトル口部に偏ってしまい、ボトル口部が黄味を呈するからである。下方に位置する場合、好適範囲である25乃至65重量%においては、ボトル口部におけるリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合は実質的に零であり、外観上優れたボトルが得られる。

【0063】また、熔融塊が円柱状乃至それに近い形状であることが取り扱いの点で有利であるが、熔融塊の径(D)と高さ(H)の比( $H/D$ )は、一般に0.8乃至4の範囲にあるのが、熔融塊の温度低下を可及的に防止し且つ雌型への熔融塊の投入を容易に行う点で有利である。即ち、 $H/D$ が上記範囲外では熔融塊の表面積が大きくなって、温度低下が生じやすくなる傾向がある。

【0064】熔融樹脂塊の切断には、任意のカッターが使用されるが、樹脂の粘着を防止できるようなものが好適である。例えば、工具表面のショットブラスト等の表面処理は特に有効である。

【0065】熔融樹脂塊を移動させるための把持部材としては、熱絶縁性の良い材料からなるものを使用して、樹脂への接触面積を極力少なくしたものが好適に使用される。熔融樹脂塊の切断から型への投入までは、すみやかにしかもすでに指摘した時間内で行うのがよい。

【0066】圧縮成形金型としては、底部乃至その近傍に微細な間隙或いは多孔質部を形成したものが使用され、微細間隙は、雌型の底部乃至その近傍をいくつかのピースに分割し、これらのピース間に空気を排除するための微細な隙間を形成させるか、或いは金型に空気を排除するための孔を形成させることにより、形成させることができる。また、多孔質部は、例えば焼結金属等を部品加工することによって使用できる。

【0067】圧縮成形型の表面温度は、熔融樹脂の固化が生じる温度であればよく、例えばポリエステルの場合、50乃至100 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が適当である。金型の表面温度を上記範囲内に維持するために、金型内に冷却水や、調温された水等の媒体を通すのがよい。

【0068】圧縮成形に必要な成形力はかなり小さくてよいのが特徴の一つである。具体的な成形力は、樹脂の種類やブロー成形用プリフォームの大きさによってもかなり相違するが、一般的にいて、80乃至5MPa、特に20乃至8MPaの成形力が適当である。

【0069】上に説明した一段の圧縮成形により、底部に流動配向歪みがなく、ゲート部やその他トリミング操作の一切必要のないブロー成形用プリフォームが得られるので、このプリフォームは、そのまま延伸ブロー成形工程に用いることができ、工程の簡略化及び生産性の点でも多くの利点を有する。

【0070】上記プリフォームは、そのまま延伸ブロー成形に用いることもできるし、またプリフォームの口部に耐熱性、剛性を与えるため、プリフォームの段階で口

部を熱処理により結晶化させ、白化させてもよく、また後述の二軸延伸ブロー成形によりプリフォームをボトルに成形後、得られたプラスチックボトルの口部を結晶化させ、白化させてもよい。

【0071】〔延伸ブロー成形〕上記プリフォームを延伸温度に加熱し、このプリフォームを軸方向に引っ張り延伸すると共に周方向にブロー延伸し、ボトルを製造する。尚、プリフォームの成形とその延伸ブロー成形とは、コールドパリソン方式で実施することができるほか、圧縮成形によるプリフォームを完全に冷却しないで延伸ブロー成形を行うホットパリソン方式にも適用できることが理解されるべきである。

【0072】延伸ブロー成形に先だって、必要により、プリフォームを熱風、赤外線ヒーター、高周波誘導加熱等の手段で延伸適性温度まで予備加熱する。その温度範囲は、ポリエステルの場合、85乃至120℃、特に95乃至110℃の範囲にあるのがよい。

【0073】このプリフォームを、それ自体公知の延伸ブロー成形機中に供給し、金型内にセットして、延伸棒の押し込みにより軸方向に引張延伸すると共に、流体の吹き込みにより周方向へブロー延伸成する。

【0074】最終ボトルにおける延伸倍率は、面積倍率で1.5乃至25倍が適当であり、この内でも、軸方向延伸倍率を1.2乃至6倍とし、周方向延伸倍率を1.2乃至4.5倍とするのがよい。

【0075】延伸ブロー成形されたボトルは、それ自体公知の手段で熱固定することもできる。熱固定は、ワンモールド法で、ブロー成形金型中で行うこともできるし、また、ツーモールド法で、ブロー成形金型とは別個の熱固定用の金型中で行うこともできる。熱固定の温度は120乃至180℃の範囲が適当である。

【0076】また、他の延伸ブロー成形方法としては、本願出願人に係わる特許第2917851号公報に例示されるように、プリフォームを、一次二軸延伸ブロー金型を用いて最終ボトルよりも大きい寸法の一次ブロー成形体とし、次いでこの一次ブロー成形体を加熱収縮させた後、二次金型を用いて二軸延伸ブロー成形を行ってボトルとする二段ブロー成形を採用しても良い。この製造方法によれば、ボトルの底部が十分に延伸薄肉化され、熱間充填、加熱滅菌時の底部の変形、耐衝撃性に優れたボトルとすることができる。

【0077】本発明による二軸延伸ブロー成形ボトルを示す図5において、このボトル50は、口部51、胴部52及び底部53からなっており、胴部52及び底部53は内層1a、外層1b及びこれらの間に内封された中間層2からなっている。口部51は多層プリフォームと同様に内外層樹脂のみで形成されている。このボトルでは、圧縮成形で形成され、ゲート部の全くない多層プリフォームから形成されているため、底部中心においても、内層1a、外層1b及び中間層2に全く乱れを生じ

ていないことが注目されるべきである。

【0078】

【実施例】本発明を次の例により、更に説明する。

〔評価〕

#### 1. 外観

実施例、比較例により得られた多層ポリエステルボトルを、それぞれ10本ずつ抽出し、ボトル全体の白化の状態と口部の黄色味を目視により観察し、発生本数を調べた。

#### 【0079】2. 耐衝撃性

500ccの水を入れて密封した多層ボトルを、高さ120cmからコンクリート床上に垂直落下させて、破損した本数を調べた。

#### 【0080】3. 剥離試験

多層ポリエステルボトルの胴部を、幅15mm、長さ50mmの短冊状片に切り取り、この短冊片の一端を剥離して、Tピール強度測定機「テンシロン」にて剥離強度を測定した。

【0081】〔実施例1〕固有粘度が0.8dl/gのバージンの熱可塑性ポリエステル樹脂を、単軸押出機から樹脂温度270℃の条件で二層二重ダイの外側流路に連続的に押し出した。同時に固有粘度0.72dl/gのフレーク状のリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂を、樹脂温度270℃の条件で二軸押出機から間欠加圧装置を介して、毎分30回の周期で二層二重ダイの合流部でバージンの熱可塑性ポリエステル樹脂中にリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂をドロップ状に内封させた。この時の全重量当たりのリサイクル熱可塑性樹脂の割合が10重量%となるように、単軸、二軸押出機の押し出し量を調整した。さらに、二層二重ダイから共押し出しされた熔融樹脂流を、間欠加圧装置の周期に同期させてカッターを作動させ、長さ63mm、口径21mmの円柱状の熔融樹脂塊に切断した。そして、この時のドロップ状のリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂が円柱状の熔融樹脂塊の下方に位置するようにカッターのタイミングを調整した。次いで、この円柱状の熔融樹脂塊を15℃に冷却された雄型と共同作業によって型締め力10MPaの条件で圧縮成形し、バージンの熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層、リサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂を中間層とする目付量25.0gの二種三層プリフォームを得た。さらに、このプリフォームを赤外線ヒーターにより110℃に加熱し、60℃に加熱されたブロー成形金型で二軸延伸ブロー成形を行い、内容量が500ccの多層ポリエステルボトルとした。この時の外観評価、耐衝撃性、剥離強度の結果を表1に示す。

【0082】〔実施例2〕実施例1において、全重量当たりのリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合を25重量%とした以外は、実施例1と同様の多層ポリエステルボトルとし、評価した。

【0083】〔実施例3〕実施例1において、全重量当



たりのリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合を65重量%とした以外は、実施例1と同様の多層ポリエステルボトルとし、評価した。

【0084】[実施例4] 実施例1において、全重量当たりのリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合を80重量%とした以外は、実施例1と同様の多層ポリエステルボトルとし、評価した。

【0085】[比較例1] 実施例1において、全重量当たりのリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合を90重量%とした以外は、実施例1と同様の多層ポリエステルボトルとし、評価した。

【0086】[比較例2] 実施例2において、二層二重ダイから共押し出しして切断されるドロップ状の熔融樹脂塊のリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂が、該熔融樹脂塊の上方に位置するようにカッターのタイミングを調整した以外は、実施例2と同様の多層ポリエステルボトルとし、評価した。

【0087】[比較例3] 射出成形機を用いて成形温度285℃、樹脂圧力40MPaの条件下で15℃に冷却された射出金型内に共射出し、バージンの熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層、リサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂を中間層とする二層三層プリフォームを得た。こ

の多層プリフォームの目付量は25.0g、胴部の肉厚は3mm、リサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の割合は30%であった。尚、ゲート部は1mm以内で切断した。次いで、このプリフォームを前記実施例1と同様に二軸延伸ブロー成形し、内容量が500ccの多層ポリエステルボトルとし、同様の評価を行った。

【0088】評価した結果、実施例1乃至4の多層ポリエステルボトルは、胴部及び底部の白化が無く、落下試験においても剥離や割れ等の欠陥を生じなかった。また、ゲート部が無いため、外観的にも良好であった。一方、比較例1及び2の多層ポリエステルボトルは、リサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂の占める割合が多いため、ボトル口部に若干の黄色味を呈し、外観不良状態であった。さらに、比較例3の多層ポリエステルボトルは、中間層のリサイクル熱可塑性ポリエステル樹脂が乳白色に白化し、特にゲート部周辺で白化が顕著であった。また、落下試験においても、層間の剥離強度が低いいため、剥離や割れが生じた。これらの結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

	リサイクルポリエステル樹脂/全重量 (重量%)	熔融樹脂塊中のリサイクルポリエステル樹脂の位置	プリフォームへの成形方法	外観		耐衝撃性	剥離強度 g/15mm
				白化	口部の黄色味		
実施例1	10	下方	圧縮成形	0/10	0/10	0/10	剥離せず
実施例2	25	下方	圧縮成形	0/10	0/10	0/10	剥離せず
実施例3	65	下方	圧縮成形	0/10	0/10	0/10	剥離せず
実施例4	80	下方	圧縮成形	0/10	0/10	0/10	剥離せず
比較例1	90	下方	圧縮成形	0/10	10/10	0/10	剥離せず
比較例2	25	上方	圧縮成形	0/10	10/10	0/10	剥離せず
比較例3	30	—	射出成形	10/10	0/10	4/10	150

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、内外層樹脂中に全体当たり10乃至80重量%の内外層樹脂に比して分子量の小さい樹脂を中間層として内封させ、しかも底部にゲート部を形成しないように多層プリフォームを製造することにより、機械的特性、耐衝撃性、外観特性を実質上低下させることなく、分子量の低い樹脂をボトルの形成に有効に利用することができる。また、内外層樹脂としてバージンの熱可塑性ポリエステル、中間層樹脂としてリサイクル熱可塑性ポリエステルを用いることにより、回収PETボトルを再びボトルの形で有効利用することができる。また、プリフォームの口部及び首部（これらはそのままボトルの口部及び首部となる）を内外層樹脂のみで形成することにより、優れた密封性能や衛生的特性を得ることができる。また、この多層プリフォームは、

中間層樹脂が内外層樹脂中の下方に偏心した状態で内封された熔融樹脂塊をキャビティ型に供給し、コア型で圧縮することにより形成することで、樹脂の熱劣化を防止し、諸性能に優れたボトルを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一段圧縮成形法に用いる装置の全体の配置の一例を示す側面図である。

【図2】熔融樹脂塊の押出装置の詳細を示す断面図である。

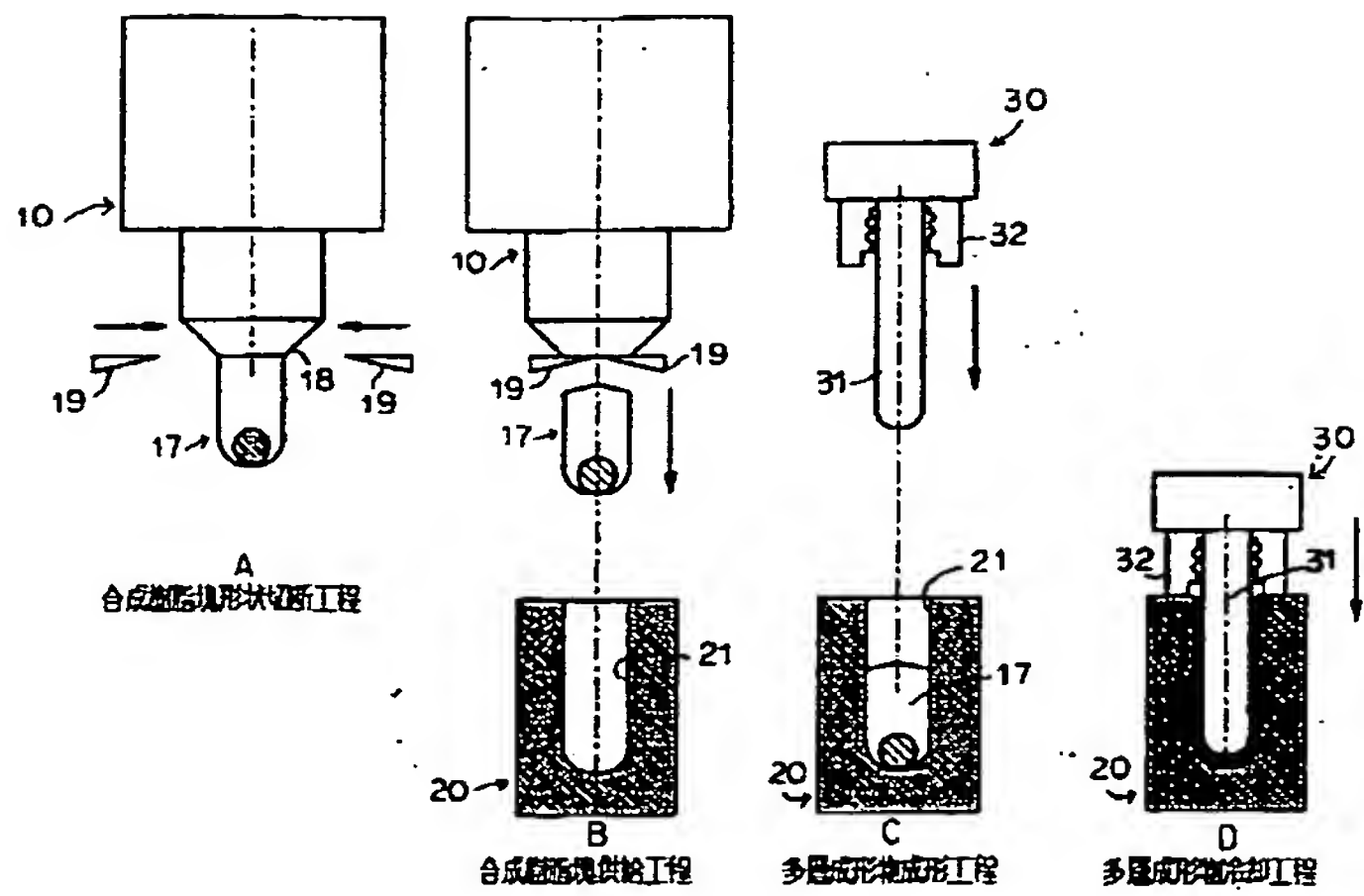
【図3】一段圧縮成形法に用いる装置の全体の配置の他の例を示す側面図である。

【図4】本発明の多層プリフォームの一例の断面図である。

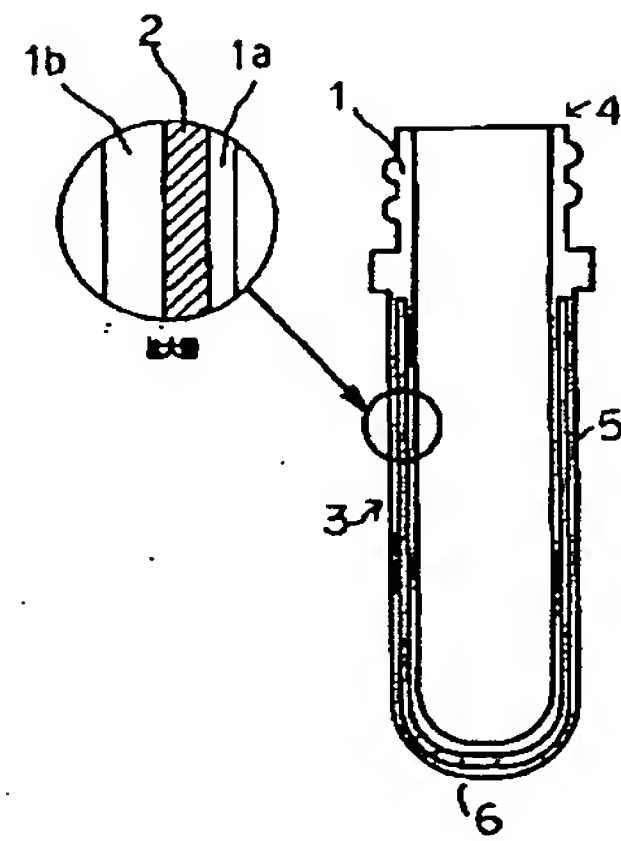
【図5】本発明の多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形した多層ボトルの参考図である。



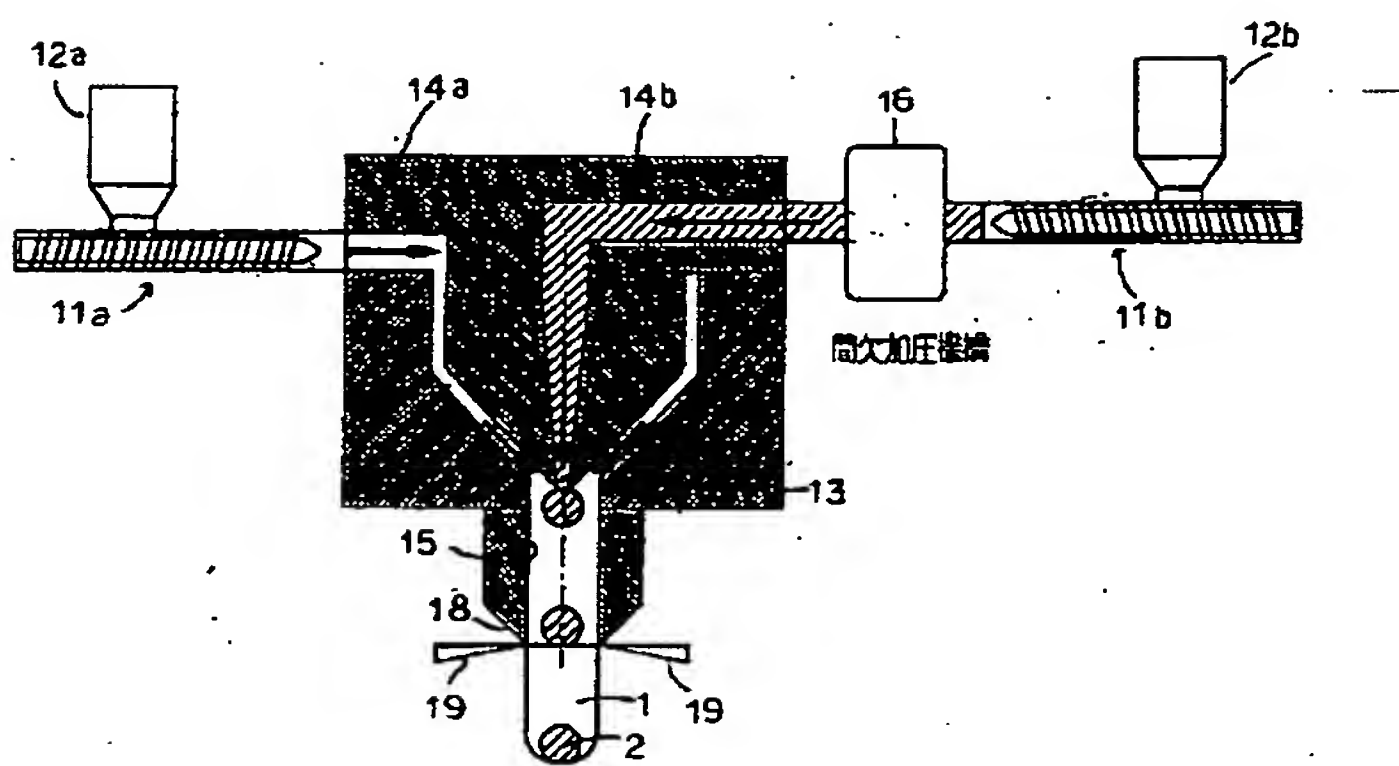
【圖1】



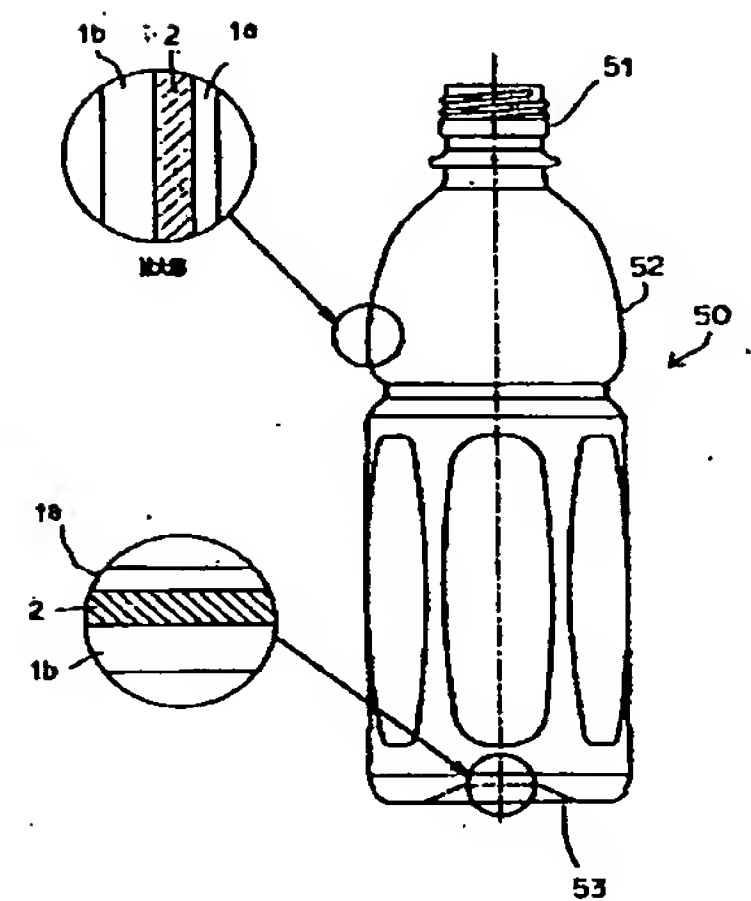
【圖4】



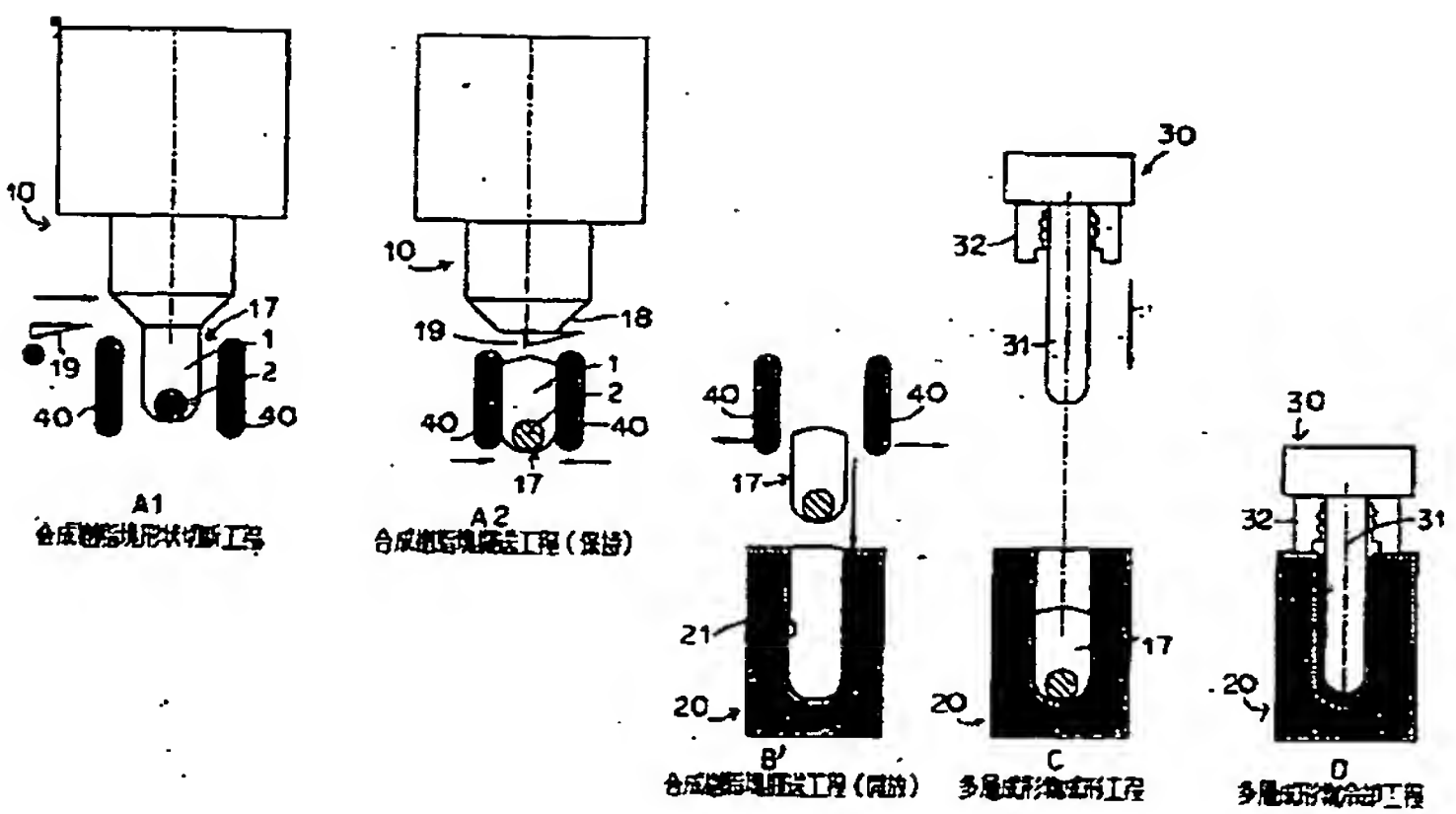
【圖2】



【圖5】



【圖3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
B 2 9 K 105:26		B 2 9 L 9:00	
B 2 9 L 9:00		22:00	
22:00		B 6 5 D 1/00	C
			B

Fターム(参考) 3E033 AA01 BA17 BB08 CA03 CA06  
DA03 DB01 EA01 FA03 GA02  
4F201 AA24K AA50 AG03 AG07  
AH55 BA03 BC02 BC12 BD06  
BM07 BM13  
4F208 AA24K AA50 AG03 AG07  
AH55 LA02 LA04 LB22 LG06  
LG32

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**